

## ⑫公開特許公報(A) 平2-41165

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>

A 61 L 9/01

識別記号

府内整理番号

R 7305-4C

⑭公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮発明の名称 茶葉成分含有消臭剤およびその製造方法

⑯特 願 昭63-188125

⑰出 願 昭63(1988)7月29日

⑱発明者 佐藤 修弘 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑲発明者 竹下 道夫 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑳発明者 河野 敏 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

㉑発明者 薮田 博美 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

㉒出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

## 明細書

## 1. 発明の名称

茶葉成分含有消臭剤およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 主要消臭有効成分として5~20重量%のタンニンを含有し、消臭率が少なくとも80%以上であり、かつ、カフェインの含有割合が1重量%以下である茶葉成分含有消臭剤。

(2) (A) 茶葉を、水の存在下に、ガスから超臨界状態となした流体(第一成分)と炭素数1~4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤(第二成分)との混合溶液と超臨界状態下に接触させ、前記茶葉からカフェインを選択的に抽出除去する工程；

(B) 前記(A)工程で得られた抽出残渣物を溶剤を用いて抽出し、得られた抽出溶液から原料残渣を濾去し、濾液を濃縮または濃縮乾固して消臭原液剤または消臭粉

## 末剤を得る工程；

からなることを特徴とする茶葉成分含有消臭剤の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、主要消臭有効成分としてタンニンを含み、カフェインを実質的に含まない茶葉成分含有消臭剤に関するものであり、さらに、茶葉から、タンニンなどの消臭剤としての有効成分を溶剤により抽出する方法と、茶葉からカフェインを超臨界状態の流体により抽出除去する方法とを組み合わせてカフェインを実質的に含まない茶葉成分含有消臭剤を製造する方法に関するものである。

前記の茶葉成分含有消臭剤は、実質的にカフェインを含まないために、口中清涼剤、キャンディ、チューインガムはじめ食品の消臭に安全に使用することができる。

## 〔従来技術の説明〕

従来、消臭または脱臭の方法としては、例えばカンピラ油等の芳香性物質により悪臭をマスク

グする方法、過マンガン酸カリウム等の酸化剤により有臭物質を酸化分解して無臭とする方法、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸鉄等の金属塩類により、アンモニア、硫化水素等の悪臭の固定を行う方法、塩類、硝酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の中和剤により有臭物質を中和して無臭とする方法、活性炭により悪臭を吸着させる方法等が用いられてきた。しかしながら、これらの方法は何れも使用目的により著しい制限を受ける場合が多く、特に食品分野における開発は十分に行われていない。これまでに、ツバキ科植物またはクスノキ科植物の生葉または乾燥葉のアルコール系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、水またはそれらの混合溶剤による熱抽出物を有効成分として含有してなる消臭・脱臭剤（特公昭第58-18098号）、緑茶をアルキルケトン類の有機溶剤で抽出し、これを苛性アルカリ水溶液で加熱し鹹化して得た成分、または緑茶を苛性アルカリ水溶液で加熱して鹹化した後にアルキルケトン類の有機溶剤で抽出して得た成分、あるいはまた緑茶を苛性アルカリ

水溶液とアルキルケトン類の有機溶剤とを用いて加熱し、鹹化と抽出を行って得た成分を含有することを特徴とする脱臭剤（特開昭第58-190445号）などが提案されている。また、着色が強く、しかも水に対する溶解性が悪いために消臭対象物によっては使用制限を受ける欠点がある上記特公昭第58-18098号公報に開示された発明の改良法として、ツバキ科植物または／およびクスノキ科植物の生葉またはそれらの生葉を自然乾燥または蒸気の熱または火熱で熱して乾燥した乾燥葉を多価アルコール系有機溶剤の単独または2種以上の混合溶剤で熱抽出を行い、得られた熱抽出溶液を減圧下で留出させて、シリカゲル吸着法で有効成分を分離してなる消臭剤（特開昭第60-40059号）、ツバキ科または／およびクスノキ科の植物の生葉または乾燥葉をアルコール系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、多価アルコール系有機溶剤、水またはそれらの混合溶剤により冷抽出または熱抽出を行い、その抽出物を活性炭素、酸性白土、または珪藻土等を使用して脱色処理を行い、得られた処理

物を有効成分として含有してなる消臭剤（特開昭第60-122566号）などが提案されている。

しかしながら、前記特公昭第58-18098号公報、特開昭第58-190445号公報、特開昭第60-40059号公報および特開昭第60-122566号公報等に開示されている消臭・脱臭剤は、何れもそれらの最終製品中に中枢神経系、心臓、腎臓などに対し興奮作用を示すカフェインが含まれており、例えば、これらの消臭・脱臭剤を口中清涼剤や口臭除去剤としてキャンディ、チューインガム等に添加するなど、食品に添加する消臭・脱臭剤として使用する場合、健康上、必ずしも安全な消臭・脱臭剤とはいえなかったのである。

そこで、カフェインを含まず、安全性に優れ、かつ、良好な消臭もしくは脱臭効果を有する付加価値の高い消臭・脱臭剤の出現が特に食品市場分野で望まれていたのである。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、前述のように、最終製品中にカフェインが含まれており、安全性の面では必ず

しも満足すべきものではないという従来公知の消臭・脱臭剤における問題点を解消した新しい茶葉成分含有消臭剤およびそれを製造する方法を提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

そこで本発明者等は、上記先願発明の問題点に鑑み、実質的にカフェインを含まない消臭剤を製造することを目的として鋭意研究した結果、超臨界流体によるカフェインの選択的抽出除去法と消臭剤としての有効成分の溶剤による抽出法との組み合わせによりカフェイン含有量の極めて少ない消臭剤が得られるという知見を得、遂に本発明に到達したものである。

すなわち、第1の発明は、主要消臭有効成分として5～20重量%のタンニンを含有し、消臭率が少なくとも80%以上であり、かつ、カフェインの含有割合が1重量%以下である茶葉成分含有消臭剤に関する。また、第2の発明は、(A) 茶葉を、水の存在下に、ガスから超臨界状態となした流体（第一成分）と炭素数1～4個の低級脂肪族

飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤（第二成分）との混合溶液と超臨界状態下に接触させ、前記茶葉からカフェインを選択的に抽出除去する工程、(B) 前記(A)工程で得られた抽出残渣物を溶剤を用いて抽出し、得られた抽出溶液から原料残渣を濾去し、濾液を濃縮または濃縮乾固して消臭原液剤または消臭粉末剤を得る工程からなることを特徴とする茶葉成分含有消臭剤の製造方法に関する。

[本発明の各要件の詳しい説明]

本発明に用いることができる原料の茶葉としては各種のものがあり、例えば緑茶、紅茶、ウーロン茶およびマテ茶（バラグアイ茶ともいわれる。）などの茶樹の生葉またはその乾燥物が挙げられるが、特に茶樹の種類としては緑茶が好ましい。

本発明の消臭剤は、消臭作用を有する主要有効成分としてタンニンを5～20重量%含有している。さらに、本発明の消臭剤は、消臭作用を有する有効成分として、茶の主要成分である前記の含有量のタンニンのほかに、茶の成分であるクロロ

フィル、フラボノイド、アミノ酸、有機酸、糖類などを含有していてもよい。

本発明の消臭剤は、後述の消臭率測定法で求められる『悪臭物質であるベンジルメルカプタンおよびトリメチルアミンに対するガスクロマトグラフ分析の結果により求められる消臭率』が少なくとも80%以上、好ましくは90%以上であり、特に、ベンジルメルカプタンに対しては80%以上、好ましくは90%以上、そして、トリメチルアミンに対しては90%以上、好ましくは95%以上であることが望ましい。

本発明の消臭剤は、上記のベンジルメルカプタンやトリメチルアミンに対してはもちろんのこと、上記以外のメルカプタンやアミン化合物、その他硫化水素、硫化メチル、アンモニア等の有臭成分に対しても消臭効果を有するほか、その他あらゆる種類の悪臭に対しても有効である。

本発明の消臭剤による上記消臭効果の作用機構は明らかではないが、恐らく茶の成分であるクロロフィルによる縮合およびキレート反応、また、

茶の成分であるフラボノイド類やタンニン類などのポリフェノール基と-NH基との結合、さらには、茶の成分であるアミノ酸のNH<sub>2</sub>C(R)HCOOHと-SH基、-NH基との中和反応、茶の成分である有機酸と-NH基との中和反応、または、茶の成分である糖類による吸収、吸着、包接作用等の化学的・物理的な作用が複合的に働いて消臭作用を奏するものと思われる。

本発明の消臭剤においては、後述するカフェイン含有率測定法で求められるカフェインの含有割合は、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であり、実質的にカフェインを含有しないものである。

次に、本発明の製造方法は、本発明者等が先に提案した特願昭第63-118165号明細書に記載された『超臨界流体によるカフェインの選択的抽出除去法』を利用するものである。

本発明の製造方法において、前述した原料の茶葉からの脱カフェインに用いる第一成分と第二成分の組み合わせによる抽出溶剤（以下、本明細書

において混合溶液という。）のうち、第一成分、すなわち、その使用に際してガスから超臨界状態となさしめる流体としては、例えば、健康上無害で、物質の化学的变化をもたらさないCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>、Xe、CF<sub>4</sub>、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、シクロプロパンなどのガスが好適であり、これらのガスは単独でまたは混合物で使用することができる。

上記第一成分に添加して前記混合溶液を形成するための第二成分としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコールなどの炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類が適当であり、それらを単独でまたは相互に混合して使用することができる。

これらの混合溶液としての第一成分および第二成分の選択は、カフェインに対する可能な限り高い選択性および溶解度を持たせるというような選択した適用条件、茶樹の種類および第二成分と一緒にになって液状の混合溶液を形成すべき第一成分

の性質により決定する。すなわち、第一成分のカフェインに対する溶解性および／または選択性が適用条件で比較的低い場合には、第二成分を生成する混合溶液のカフェインに対する選択性および溶解性が高くなるように選択するのである。

前記の原料茶葉からの脱カフェインは、これら原料茶葉を、水の存在下に超臨界状態の上記混合溶液と接触させることにより実施されるが、ここで『水の存在下』とは、例えば、超臨界状態の上記混合溶液が水の中を通過することによって随伴される水分量で良く、従って、適用条件で超臨界状態の第一成分に対する溶解度以下、すなわち、飽和以下の含水量で行うのが良く、例えば、後述するように、本発明の脱カフェイン化処理工程の一実施例である超臨界状態の第一成分として温度50°C、圧力300kg/cm<sup>2</sup>Gの二酸化炭素を使用した場合においては、約0.3g-H<sub>2</sub>O/g-CO<sub>2</sub>以下の含水量であれば良い。水の量が少ないと、カフェインの抽出は不完全、すなわち、不満足となる傾向がある。一方、水の量が多いと、カフェイン選択

性がなくなり、カフェイン以外の有用物質も同時に抽出されるという問題点がある。なお、脱カフェインのために、抽出系に水を存在させる方法としては、水で固体の茶葉を加湿する方法、水で第一成分を温潤させる方法、また水を第二成分に添加する方法のいずれであっても良い。あるいはまた、それらの方法の組み合わせであっても良い。

ところで、本発明の脱カフェイン化処理工程の好ましい態様は、混合溶液の第一成分として超臨界状態の湿ったCO<sub>2</sub>（二酸化炭素）ガスを使用し、そして、混合溶液の第二成分としてエタノールを添加して、緑茶の生葉またはその乾燥物からカフェインを選択的に抽出除去する方法である。

混合溶液の第一成分としての二酸化炭素にとって、温度に関する『超臨界状態』とは、31.6°Cより高い温度であり、本発明の脱カフェイン化処理工程の好ましい態様による抽出の温度は、32～100°C、好ましくは、32～60°Cである。抽出の温度が32°Cを下回ると、カフェイン抽出量は急激に減少し、本発明の脱カフェイン化処理方法の作業

が著しく不経済になり、著しく長い抽出時間が必要になる。

本発明の脱カフェイン化処理工程における抽出圧は、少なくとも本発明の脱カフェイン化処理工程において使用する混合溶液（第一成分と第二成分の混合物）が選択した組成および適用温度で液状であるように選択すべきであり、その場合に適用される抽出圧の上限は単に経済的な考慮から決定される。すなわち、抽出圧が高い場合は、低圧の場合に比べてカフェインの抽出速度は速いが、装置としては高い耐圧性能が要求され、設備に多くのコストがかかる。反対に、抽出圧として低圧を適用する場合は、僅かな装置上の経費で間に合うことになるが、高圧の場合に比べて、カフェインの抽出速度が遅くなり、抽出時間が長くかかる。従って、混合溶液の第一成分としての二酸化炭素にとって圧力に関する『超臨界状態』とは、74.3kg/cm<sup>2</sup>Gより高い圧力であり、本発明の脱カフェイン化処理工程の好ましい態様による抽出の圧力は、75～500kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは、75～

350kg/cm<sup>2</sup>Gである。

ところで、本発明の脱カフェイン化処理工程におけるカフェインの抽出時間は、2～10時間が適当である。

従って、前記原料の茶樹の生葉またはその乾燥物に対する混合溶液の量比は、カフェインの抽出時間が上記範囲で出来る限り短いように選択すべきであり、不経済となる大きな混合溶液量は回避すべきである。

また、本発明の脱カフェイン化処理工程においては、混合溶液を循環使用することが望ましい。そこで、混合溶液の流速、従って、混合溶液の循環流量の程度は、本発明の脱カフェイン化処理方法に関する他の選択要因、例えば第一成分および第二成分の種類、操作温度、操作圧力ならびに処理すべき茶樹の種類により、カフェインの抽出時間を上記2～10時間の範囲で幾らに所望するかによって左右されるのである。

それ故、例えば、本発明の好ましい態様による脱カフェイン化処理方法では、乾燥した前記の原

料茶葉 1 g 当たりの混合溶液の量は、第一成分の二酸化炭素ガスについては、50～1,000 g、好ましくは、100～500 g、そして、第二成分のエタノールについては、0.5～50 mL、好ましくは、2～10 mL である。

さらに、抽出されたカフェインは、例えば、吸着剤を用いて循環溶液からカフェインを吸着分離する方法や圧力—および／または温度変化によって循環溶液からカフェインを分離する方法など公知の分離法で循環溶液から分離され得る。

次に、本発明の消臭剤の有効成分の溶剤による抽出工程について説明する。

この抽出工程に供給される原料としては、前記の原料茶葉からカフェインを、前記のようにして、水の存在下に超臨界流体で選択的に抽出除去した抽出残渣物である。

消臭剤としての有効成分の抽出に用いる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール等のモノアルコール系有機溶剤、グリセリン、プロピレングリコール

等の多価アルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソブチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤、水およびこれらの混合溶剤などが挙げられ、とりわけ、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサンが有効成分の抽出率が高く、かつ、その有効成分の消臭効果が大きいので好ましい。

また、本発明による場合、消臭剤としての有効成分の抽出に用いる溶剤は、本発明の脱カフェイン化処理工程で使用する第二成分と同一である方が望ましく、従って、本発明の好ましい態様においては、特に、エタノールが好適である。

消臭剤としての有効成分の抽出は、上記溶剤による冷抽出または熱抽出により行われるが、熱抽出による方が望ましい。抽出の方法としては、静置法、攪拌法、ソックスレー式の抽出法などが適用され得るが、熱抽出による場合、熱時、十分抽出することが必要である。

本発明の抽出工程における原料である前記抽出残渣物より消臭剤としての有効成分を抽出するに

当たっては、例えば熱抽出する場合には、前記抽出残渣物 1 重量部に対して前記溶剤約 4～10 重量部、好ましくは、約 4～6 重量部を加え、常圧下で前記溶剤の還流温度下に加熱して行うのである。抽出時間は、抽出方法、抽出装置の種類、原料などによって若干差があるが、例えば、ソックスレー式の装置を用いる熱抽出の場合、大よそ 10～20 時間程度であるのが望ましい。

このようにして、前記抽出残渣物中の消臭剤としての有効成分は、前記溶剤中に移行し、抽出されるので、この溶剤による抽出残渣を濾過または遠心分離して除去することにより、前記消臭剤としての有効成分を含有した抽出液が得られる。そこで、この抽出液より前記溶剤を蒸留その他の方により完全または部分除去することにより、濃緑色～緑褐色の粉末ないし固体物（以下、消臭粉末剤という。）またはその溶剤希釈液（以下、消臭原液剤という。）として消臭剤のための有効成分を得るのである。

なお、前記の消臭原液剤および消臭粉末剤は、

前述したように、着色が強く、しかも水に対する溶解性が悪いため消臭対象物によっては使用制限を受けることがある。そのような場合には、特開昭第60-122566号公報に開示された方法によって、前記消臭剤としての有効成分を含有した抽出液を活性炭素、酸性白土または珪藻土等を使用して脱色処理を行い、該抽出液に含まれる着色原因成分および水に不溶の成分と考えられる葉緑素、樹脂および精油成分を除去することにより、水に対する溶解性がよく、着色が少なく、例えば、ベンジルメルカプタン、トリメチルアミン等の酸性、アルカリ性の悪臭物質に対しても消臭効果の大なる消臭剤を得ることも可能である。

ところで、本発明の製造方法は、前述の如く、最初に、前記の原料茶葉から超臨界流体（第一成分と第二成分との混合溶液）による脱カフェイン化処理によりカフェインを選択的に抽出除去し、次いで、その抽出残渣物から溶剤による消臭剤としての有効成分の抽出を行うものであるが、最初に、前記の原料茶葉から溶剤による消臭剤として

の有効成分の抽出を行い、次いで、この抽出物を超臨界流体（第一成分と第二成分との混合溶液）による脱カフェイン化処理にかける方法もある。この場合、前記抽出物からの溶剤の除去の程度は、消臭剤としての有効成分の抽出に使用される溶剤が後工程の脱カフェイン化処理で使用される第二成分、すなわち、炭素数1～4個の低級脂肪族飽和一価アルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコール系有機溶剤である場合には、脱カフェイン化処理へ供する前記抽出物中の溶剤の含有量が次の脱カフェイン化処理において必要とする第二成分の量になる程度に止めるのが望ましく、そして、消臭剤としての有効成分の抽出に使用される溶剤が後工程の脱カフェイン化処理で使用される前記第二成分以外の溶剤である場合には、完全に除去するのが望ましい。

しかしながら、最初に、前記の原料茶葉から溶剤による消臭剤としての有効成分の抽出を行い、次いで、この抽出物を超臨界流体（第一成分と第二成分との混合溶液）による脱カフェイン化処理

にかける方法は、脱カフェイン化処理を水の存在下で行う必要があるため、前記の抽出物が水により塊状になってしまい、前記の超臨界流体との接触が十分に行われず、脱カフェイン化処理が十分に行われ得ないという問題があり、好ましい方法とはいえない。

ここで、上記により得られたカフェインを実質的に含有せず、消臭有効成分を含有する抽出物を消臭剤として使用するに当たっては、消臭もしくは脱臭の目的に応じて適宜の剤型が採用できる。

例えば、

- (A) 消臭原液剤を使用する場合は、
  - (a) 低級アルコール、含水低級アルコールおよび多価アルコール、含水多価アルコール等で適切な濃度まで希釈を行い、得られた消臭液剤を悪臭発生場所に散布する。
  - (b) 食品関係には直接配合し、よく混合する。
  - (c) 香粧類には直接配合する。
  - (d) 消臭、脱臭器の消臭成分として用いる。
  - (e) 医薬品等の悪臭を消臭する場合は粉末と

して常法により顆粒剤または錠剤に成型して包装ないしは貯蔵容器内に別封する。

(B) また消臭粉末剤を使用する場合は、

- (a) 冷蔵庫用および吸湿剤用としては、適当な形に成型して単独またはヤシガラ活性炭の1部として用いる。
- (b) 生理用品、靴の敷皮、空調関係には直接配合する。
- (c) 工場廃液処理槽に直接添加する。
- (d) 薫製に用いる薰剤の一成分として配合する。

などの用途が考えられるが、特に食品関係における使用が好ましい。

このようにして得られた消臭剤は、そのカフェイン含有割合が1重量%以下であることのほかは、組成および物性において従来公知の方法によって得られたものと何ら異なることはなく、また、消臭効果も従来公知の消臭・脱臭剤に比べて同等以上の効果を示すものである。

〔実施例および比較例〕

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1（カフェインを含まない消臭原液剤の製造）

底部が網目状になった内筒を持つ抽出器の内筒部に乾燥緑茶（サンプル）を10g仕込んだ。なお、サンプルが吹き飛ばないようにサンプルの上下には、グラスウールを詰めておいた。さらに、抽出器の底部に蒸留水を15g仕込んだ。そこで、液体二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を736mL/hの供給速度で $\text{CO}_2$ ボンベから熱交換器へ導き、冷媒により完全に液化した後、 $\text{CO}_2$ ポンプにて抽出器に供給し、抽出器を昇圧するとともに、抽出器ヒーターを用いて抽出器を昇温して、抽出器内を超臨界状態（温度：50°C、圧力：300kg/cm<sup>2</sup>G）とした。なお、抽出器内の圧力は、抽出器から後流側の第一分離器への導管中に設けられた圧力調節弁によって一定に保たれた。これにより、供給された $\text{CO}_2$ は、抽出器内の底部にて水で潤滑され、さらに、サンプルの乾燥緑茶の充填部内を通過中に緑茶を

温り状態にしてカフェインを選択的に抽出した。第二成分としてのエタノールは、抽出器への導入に先立って、供給ポンプによって $15\text{mL}/\text{h}$ の供給速度で液体 $\text{CO}_2$ と予め混合された。カフェイン、水およびエタノールを含有する超臨界状態の $\text{CO}_2$ は、抽出器の上部より抜き出され、第一分離器から次の第二分離器への導管中に設けられた圧力調節弁にてガス状態まで減圧され、抽出器と同一温度かつ圧力 $50\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保持された第一分離器に導かれた。ここで、ガス状の $\text{CO}_2$ とカフェインを含有するエタノール溶液とに分離された。そして、ガス状の $\text{CO}_2$ は、第一分離器の頂部より抜き出され、圧力調節弁および第二分離器を経て第二分離器下流側の圧力調節弁にてさらに大気圧まで減圧された後、大気中にブローされた。上記操作は、5時間実施された。

次に、抽出器内の緑茶抽出残渣物を取り出し、ソックスレー抽出器の抽出管部に仕込んだ。さらにソックスレー抽出器の底部フラスコにエタノール $70\text{mL}$ を仕込んで、10時間加熱還流抽出した。得

られた抽出物から緑茶残渣を濾紙にて濾去した後、濾液を減圧下に濃縮してエタノールを一部留去し、濃緑色～濃褐色の粘稠液体の濃縮物（固体分約25重量%） $11\text{g}$ を得た。

#### 実施例2（カフェインを含まない消臭粉末剤の製造）

ソックスレー抽出器による加熱還流抽出物から緑茶残渣を濾紙にて濾去し、濾液を減圧下に濃縮乾固したほかは、実施例1と同様に処理した。結果として濃緑色の固体物 $2.7\text{g}$ を得た。

#### 実施例3（カフェインを含まない消臭剤の溶剤希釈液の製造）

実施例2で得た消臭粉末剤 $1.0\text{g}$ を含水エタノール $23\text{mL}$ に溶解して、消臭剤の溶剤希釈液（濃度5重量%） $20\text{g}$ を得た。

#### 実験例1（本発明消臭剤の脱カフェイン効果試験）

実施例1および2で得られた消臭原液剤および消臭粉末剤についてカフェイン含有率を測定した。

カフェイン含有率を測定するに当たっては、まず、カフェインの含有量を、液体クロマトグラフ

による定量分析により次のようにして求めた。

すなわち、予め既知量のカフェインを含有する試料溶液を調製し、この試料溶液を液体クロマトグラフにかけてクロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求め、このピーク面積と前記試料溶液中に含まれるカフェインの量とから検量線を作成しておき、次に、上記実施例1および2で得られた消臭原液剤および消臭粉末剤について各々試料溶液を調製し、各試料溶液を同様に液体クロマトグラフにかけてクロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求め、前記検量線から各試料溶液中のカフェインの量を求めた。

そして、求められたカフェインの量A(g)と上記実施例1および2で得られた消臭原液剤および消臭粉末剤について各々調製された試料溶液中の消臭原液剤または消臭粉末剤の量B(g)とから、次式によってカフェイン含有率C(重量%)を求めた。

$$C = (A/B) \times 100$$

第1表

項目	実施例	
	1	2
カフェイン含有率 (重量%)	0.4	0.4

(注) 上記第1表中の実施例1における値は、固体分中のカフェイン含有率(重量%)に換算した値である。

#### 実験例2（本発明消臭剤の消臭効果試験）

実施例1および2で得られた消臭原液剤および消臭粉末剤について消臭効果を測定した。

##### (A) 試料の調製

悪臭成分としてベンジルメルカプタン（試薬）およびトリメチルアミン（試薬； $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ エタノール溶液）を用意し、消臭剤として実施例1で得られた濃縮液および実施例2で得られた固体物の5重量%エタノール溶液をそれぞれ調製した。

##### (B) 試験方法

###### (a) ベンジルメルカプタンの分析

$15\text{mL}$ のガスクロバイアルビン2個を用意

し、それぞれのガスクロバイアルビンに試料（実施例1で得られた濃縮液の5重量%エタノール溶液）および試料（実施例2で得られた固体物の5重量%エタノール溶液）を1gづつ精秤し、密栓した後、シリンジにてベンジルメルカプタン（試薬）をそれぞれのガスクロバイアルビンに50 $\mu\text{l}$ 注入し、よく混合する。その後、前記ガスクロバイアルビン内の空気をそれぞれシリンジにて採取し、ガスクロマトグラフ〔鶴日立製作所製：機器名；HITACHI 163 FID〕にかけ、クロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求めた。

別に同様の操作で空試験（前記試料を添加しない場合）を行い、得られたクロマトグラムのピーク面積を求め、プランクとした。

#### (b) トリメチルアミンの分析

15mgのガスクロバイアルビン2個を用意し、それぞれのガスクロバイアルビンに試

った。

$$\text{消臭率} (\%) = [ (\text{プランクの面積} - \text{臭効果測定サンプルの面積}) / (\text{プランクの面積}) ] \times 100$$

第2表

	消臭率 (%)	
	ベンジルメルカプタン	トリメチルアミンのエタノール溶液 (1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ エタノール)
実施例 1	92.2	95.6
実施例 2	93.8	96.2

なお、ガスクロマトグラフの主な測定条件は、下記の通りである。

（ベンジルメルカプタン）

担体：SILICONE DC-710 UNIPORT B

60~80 mesh

カラム：ガラスカラム 3 mmΦ × 2 m

カラム温度：150°C

（トリメチルアミンのエタノール溶液）

担体：Diglycerol(15%) + TEP(15%) + KOH(2%)

料（実施例1で得られた濃縮液の5重量%エタノール溶液）および試料（実施例2で得られた固体物の5重量%エタノール溶液）を1gづつ精秤し、密栓した後、シリンジにてトリメチルアミン（試薬；1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$  エタノール溶液）をそれぞれのガスクロバイアルビンに50 $\mu\text{l}$ 注入し、よく混合する。その後、前記ガスクロバイアルビン内の空気をそれぞれシリンジにて採取し、ガスクロマトグラフ〔鶴日立製作所製：機器名；HITACHI 163 FID〕にかけ、クロマトグラムを描かせ、そのピーク面積を求めた。

別に同様の操作で空試験（前記試料を添加しない場合）を行い、得られたクロマトグラムのピーク面積を求め、プランクとした。

#### (c) 試験結果

次式により、実施例1および2で得られた消臭原液剤および消臭粉末剤の消臭率を次式によって求めたところ第2表の如くな

Chromosorb W A W D M C S

60~80 mesh

カラム：ガラスカラム 3 mmΦ × 2 m

カラム温度：50°C

#### 比較例1（従来の消臭・脱臭剤の消臭または脱臭効果試験）

##### (A) カフェインを含む消臭粉末剤（従来品）の製造

ソックスレー抽出器の抽出管部に乾燥緑茶（サンプル）10gを仕込み、さらにその底部フラスコにエタノール70mlを仕込んで10時間加熱還流抽出した。得られた抽出物から緑茶残渣を濾紙にて滤去し、濾液を減圧下に濃縮乾固してエタノールを完全に除去し、濃緑色の固体物3.0gを得た。得られた固体物中のカフェイン含有率を上記実験例1に記載された方法により求めたところ7.6重量%であった。

##### (B) カフェインを含む消臭粉末剤（従来品）の消臭効果試験

悪臭成分としてベンジルメルカプタン（試薬）およびトリメチルアミン（試薬；1μg/2mlエタノール溶液）を用意し、上記(A)で製造された固体物の5重量%エタノール溶液を作製し、前記実験例2と同様にして消臭効果を測定した。

消臭率は、ベンジルメルカプタンについては90.4%、そしてトリメチルアミンについては94.6%であった。

第1表の結果と比較例1とを比較すると、カフェイン含有率は第1表の結果が0.4重量%、そして比較例1の結果が7.6重量%であり、本発明の消臭原液剤もしくは消臭粉末剤は、従来品と比較してカフェインが約95%も除去されており、本発明の方法により実質的にカフェインを含まない消臭剤を得ることができることが判った。しかも第2表の結果と比較例1とを比較すると、本発明の消臭原液剤もしくは消臭粉末剤の消臭率が、ベンジルメルカプタンについては、92.2~93.8%、そして、トリメチルアミンについては、95.6~96.2

%であるのに対し、従来品は、ベンジルメルカプタンについて90.4%、そして、トリメチルアミンについて94.6%であり、消臭効果においても本発明の消臭剤は、従来品と比べて同等以上の効果を示すことが判った。

#### 〔作用効果の説明〕

中枢神経系、心臓、腎臓などに対し興奮作用を示すカフェインが含まれており、食品関係への配合、例えば、チューリングム、キャンディなどの口中清涼剤や口臭除去菓子等への添加の場合、健康上の面から安全性に欠けるという問題点があつた従来公知の消臭・脱臭剤に対し、超臨界状態の流体によるカフェインの選択的抽出除去法と消臭剤としての有効成分の溶剤による抽出法との組み合わせにより、実質的にカフェインを含まず、消臭率も従来品より優れた健康上安全な消臭剤を得る効果を奏するものである。

特許出願人 宇部興産株式会社

**PAT-NO:** JP402041165A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02041165 A  
**TITLE:** TEA LEAF COMPONENT-  
CONTAINING DEODORANT AND  
PREPARATION THEREOF  
**PUBN-DATE:** February 9, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
SATO, SANEHIRO	
TAKESHITA, MICHIO	
KONO, TAKASHI	
YABUTA, HIROMI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
UBE IND LTD	N/A

**APPL-NO:** JP63188125  
**APPL-DATE:** July 29, 1988

**INT-CL (IPC):** A61L009/01

**US-CL-CURRENT:** 424/65

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain a deodorant containing no caffeine, having excellent deodorizing efficiency and safe from an aspect of health by combining a

selective extraction and removal method of caffeine due to a fluid in a supercritical state with an extraction method of an effective component as a deodorant by a solvent.

CONSTITUTION: In the presence of water, tea leaves are brought into contact with a solution mixture of a fluid brought to a supercritical state from a gaseous state and at least one kind of an alcoholic org. solvent selected from 1-4C lower aliphatic monohydric alcohols in a supercritical state to selectively extract and remove caffeine from tea leaves. The obtained extraction residue is extracted with a solvent and the raw material residue is removed from the extracted solution by filtering while the filtrate is conc. or conc. to dryness to obtain a raw deodorizing liquid or powder. The deodorant thus prepared contains 5-20wt.% of tannin as a principal deodorizing effective component and the deodorizing rate thereof is 80% or more and the caffeine content thereof is 1wt.% or less.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio